

# Thermostat valve

**Patent number:** EP0228587  
**Publication date:** 1987-07-15  
**Inventor:** VOLLMER RUDOLF DIPL-ING  
**Applicant:** HONEYWELL BRAUKMANN GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** F16K43/00; F16K1/44; G05D23/12  
- **european:** G05D23/12D  
**Application number:** EP19860116763 19861202  
**Priority number(s):** DE19853543330 19851207

## Also published as:

US4739793 (A1)  
EP0228587 (A3)  
EP0228587 (B1)  
DE3543330 (C1)

## Cited documents:

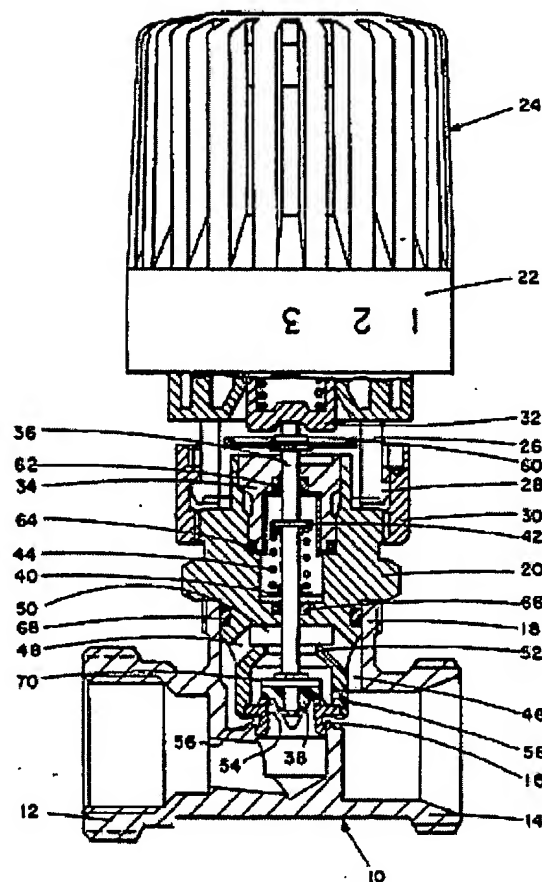
DE3309532  
US4611629  
DE8513517U

Report a data error here

Abstract not available for EP0228587

Abstract of corresponding document: **US4739793**

A thermostatically operated valve uses a valve insert screwed into a tube-shaped stud at a valve housing. The valve insert comprises two spaced-apart valve seats which are located on opposite walls of a chamber provided within the valve insert series-connected in a flow direction with one seat forming a control valve seat and the other seat forming a shut-off valve seat. Between the valve seats, a valve closing body is arranged within the chamber for temperature control operation by a thermostat device. The outlet of the valve is connected to a chamber downstream of the shut-off valve seat and a throttling bore connects the chamber between both valve seats with the outlet of the valve. A removal of the thermostat device allows the valve closing body to be urged against the shut-off valve seat by a spring within the valve insert while maintaining a flow through the throttling bore.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 229 587**  
**A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86810301.1

(51) Int. Cl. 4: B01D 53/14

(22) Anmeldetag: 08.07.86

(30) Priorität: 11.10.85 CH 4394/85

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.07.87 Patentblatt 87/30

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

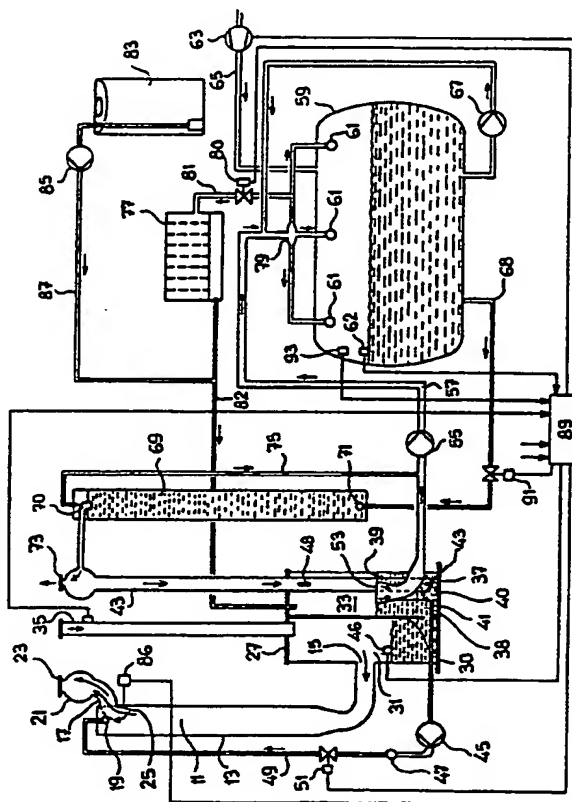
(71) Anmelder: **UTB Umwelttechnik Buchs AG**  
**Rheinstrasse 14b**  
**CH-9470 Buchs/SG(CH)**

(72) Erfinder: **Görlisch, Lothar, Dipl.-Ing.**  
**Osnabrücker Strasse 37**  
**D-4503 Disen a.T.W.(DE)**

(74) Vertreter: **Riederer, Conrad A., Dr.**  
**Bahnhofstrasse 10**  
**CH-7310 Bad Ragaz(CH)**

(84) Verfahren zum Entschwefeln von schwefelwasserstoffhaltigem Gas und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

(57) Das schwefelwasserstoffhaltige Gas wird in der Waschkolonne (13) mit einer Waschflüssigkeit gewaschen, die normalerweise aus einer alkalischen Lösung mit 1,4 Naphthochinon-2-sulfonsaurem Natrium als Katalysator besteht. Im Druckbehälter (59) wird die Waschflüssigkeit unter Druck mit Luft oder reinem Sauerstoff belüftet. Durch Oxidation fällt elementarer Schwefel aus, der im Filter (77) laufend abgeschieden wird. Regenerierte Waschflüssigkeit gelangt über die Entspannungskolonne (69) in den Speicherbehälter (27) und von dort wieder in die Waschkolonne (13). In der Entspannungskolonne (69) findet eine Entgasung statt, wobei der Schwefelschaum mit dem darin enthaltenen Sauerstoff oder der Luft über die Pumpe (55) dem Druckbehälter (59) bzw. dem Filter (77) zugeführt wird.



EP 0 229 587 A2

## Verfahren zum Entschwefeln von schwefelwasserstoffhaltigem Gas und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschwefeln von schwefelwasserstoffhaltigem Gas, z.B. von Klärgas, Biogas, Erdgas oder Kohlegas.

Viele der heute als Energieträger verwendeten Gase enthalten in ihrem Rohzustand Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff. Dies ist auch bei sogenannten Klärgas der Fall. Klärgas, oft auch Faulgas genannt, entsteht bei der anaeroben Behandlung von Klärschlamm. Klärschlamm wird in geschlossenen Faultürmen mikrobiell in eine für die Umwelt schadlose Form umgewandelt. Bei diesem Prozess entsteht pro Kubikmeter Rohschlamm bis zu 25 Kubikmeter sogenanntes Klär- oder Faulgas, d.h. ein Methangas mit einem Heizwert von nahezu 23'000 KJ/m<sup>3</sup>. Dieses Methangas eignet sich zum Betrieb von Gasmotoren in der Kraft-Wärme-Kopplung auf Kläranlagen, ebenso zur Verbrennung in Gasbrennern zur Beheizung von Faultürmen und Gebäuden oder nach vorheriger Aufbereitung zur Einspeisung in das öffentliche Gasversorgungsnetz. In jedem verfahrenstechnischen Anwendungsfall ist die Nutzung von schwefelhaltigem Gas problematisch. So entstehen z.B. bei der Verbrennung der Gase in Verbrennungsmotoren oder Gasbrennern stark korrosiv wirkende Schwefelverbindungen, wie z.B. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Infolgedessen müssen die hierfür benötigten Apparate aus Sonderwerkstoffen gefertigt werden oder es ist mit beträchtlichen Reparatur- und Unterhaltskosten wegen Korrosionsschäden zu rechnen. Des weiteren ist die Abgabe von schwefelhaltigen Abgasen in die Atmosphäre aus Gründen des Umweltschutzes unerwünscht oder gar unzulässig.

Um diese Probleme zu vermeiden, ist es üblich, die Gase, wie z.B. das bei Kläranlagen anfallende Klärgas, in Gasentschwefelungsanlagen zu entschwefeln. Gasentschwefelungsanlagen arbeiten entweder nach dem sogenannten Trockenverfahren oder dem sogenannten Nassverfahren. Beim Trockenverfahren wird der Schwefelwasserstoff an einer festen Reinigungsmasse, z.B. Eisenhydroxid, also Fe(OH)<sub>3</sub>, in FeS und H<sub>2</sub>O umgesetzt, worauf dann die Reinigungsmasse durch Oxidation wieder regeneriert werden kann. Der Schwefel wird dort mit einem Teil der Reinigungsmasse ausgetragen und auf Sondermülldeponieren entsorgt. Die fehlende Reinigungsmasse muss ersetzt werden.

Beim Nassverfahren wird das zu reinigende Gas mit einer Flüssigkeit gewaschen, wobei in der Flüssigkeit durch chemische Reaktion lösliche Schwefelverbindungen gebildet werden. Hierauf wird die Flüssigkeit zwecks Oxidation der Schwefelverbindungen mit Luft oder Reinsauerstoff

belüftet. Dabei wird, je nach den verwendeten Chemikalien in der Waschlösung, z.B. Gips (CaSO<sub>4</sub>), Ammoniumsulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gebildet oder der Schwefel wird in nahezu chemisch reinem Zustand ausgeschieden. Darauf kann die vom Schwefel befreite Flüssigkeit wieder als Waschflüssigkeit für das zu reinigende Gas verwendet werden. Die Waschflüssigkeit enthält in der Regel Zusatzstoffe, die katalytisch die gezielte Abtrennung des Schwefels oder dessen chemischen Verbindungen ermöglichen.

Ein bereits bekanntes Nassverfahren ist das sogenannte Takahax-Verfahren. Bei diesem Verfahren erfolgt die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Rohgas in einem senkrechten Behälter durch Versprühen einer alkalischen Flüssigkeit vom oberen Ende des Behälters, durch welchen das Gas im Gegenstrom zu den fallenden Tropfen strömt. Die nachfolgende Oxidation der Schwefelverbindungen erfolgt in hohen stehenden zylindrischen Behältern. Diese Behälter sind oben offen und mit der aus der Waschstufe anfallenden mehr oder weniger gesättigten Flüssigkeit gefüllt. In diese Flüssigkeit wird durch am Boden des Behälters angeordnete gelochte Rohre grobblasig Druckluft eingeblasen. Die Oxidation erfolgt während des Aufstiegs der Luftblasen zum Flüssigkeitsspiegel. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation ist bekanntermassen ausser von dem katalysatorspezifischen Energiepotential und der Temperatur unter anderem auch wesentlich abhängig von der Grösse der Kontaktflächen zwischen den Luftblasen und der Flüssigkeit. Bei der Oxidation wird Elementarschwefel frei, der zum Teil in Form von Schaum in einem Luftabscheider oberhalb des Oxidationsbehälters auftritt und dort durch eine Abzugseinrichtung abgezogen wird. Der Schwefel wird dann in einem Filter ausgefiltert, wobei die dabei anfallende Flüssigkeit zusammen mit der übrigen regenerierten Flüssigkeit wieder der Waschstufe zugeführt werden kann. (Hasebe, Das Takahax-Verfahren zur nassen Gasentschwefelung, in gwf, Das Gas- und Wasserfach, 107. Jahrgang, S. 161-167).

Der grosse Nachteil des Takahax-Verfahrens besteht im grossen apparativen Aufwand und den hohen Investitions- und Energiekosten. So wurde beispielsweise noch 1978 eine Takahax-Anlage für eine Abwasserreinigungsanlage in der Nähe von Tokyo gebaut, welche den Schwefelwasserstoffgehalt in 150 m<sup>3</sup>/h Klärgas von 0,5 vol % auf etwa 0,05 vol % reduziert. Diese Anlage benötigt einen Waschturm von 1,7 m Durchmesser und 13 m Höhe, sowie einen Oxidationsturm von 1,3 m Durch-

messer und 9 m Höhe. Das Volumen der Anlage beträgt daher rund 42 m<sup>3</sup>, wobei für die Erstfüllung des Systems ungefähr 15 m<sup>3</sup> Waschflüssigkeit notwendig sind.

Beim Takahax-Verfahren wird als Waschflüssigkeit eine alkalische Lösung, normalerweise in Verbindung mit 1,4-Naphthochinon-2-sulfonsaures Natrium als Katalysator, verwendet.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Entschwefeln von schwefelwasserstoffhaltigem Gas zu schaffen, das sich mit kleinem apparativem Aufwand und relativ geringem Platzbedarf verwirklichen lässt.

Die Erfindung sieht ein Verfahren zum Entschwefeln von schwefelwasserstoffhaltigem Gas vor, bei welchem das Gas in einer im Kreislauf zirkulierenden Flüssigkeit gewaschen wird, wobei in der Flüssigkeit Schwefelverbindungen gebildet werden, die Flüssigkeit zwecks Oxidation der gebildeten Schwefelverbindungen mit Luft oder Reinsauerstoff belüftet wird, um die gebildeten Schwefelverbindungen zu oxidieren, und dann der dabei angefallene Schwefel aus der Flüssigkeit ausgeschieden und die vom Schwefel befreite Flüssigkeit wieder dem Kreislauf zugeführt wird. Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Belüftung der Flüssigkeit unter einem Druck erfolgt, der höher als der Umgebungsdruck ist, und dass nach der Belüftung die Flüssigkeit von ihrer Rückführung in den Kreislauf entgast wird. Diese Ausgestaltung des Verfahrens ermöglicht den Bau einer sehr kompakten Anlage zur Durchführung des Verfahrens. Allgemein benötigt ein Verfahren, das unter Ueberdruck arbeitet, einen höheren apparativen Aufwand. Dies ist aber bei dem erfindungsgemässen Verfahren wider normaler Erwartung nicht der Fall, wie dies später noch näher dargelegt werden wird.

Vorteilhaft beträgt der Druck bei der Belüftung = 2 bar. Ein Druck in dieser Grössenordnung erfordert einen geringen apparativen Aufwand und bringt sehr gute Resultate. Vorteilhaft wird zur Belüftung die Flüssigkeit in einen Druckbehälter eingebracht, in welchen auch Luft oder Reinsauerstoff eingepumpt wird. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die im Druckbehälter befindliche Flüssigkeit ständig umgewälzt wird. Dadurch wird die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff in der Flüssigkeit gelöst wird, erhöht und die Oxidation beschleunigt. Vorteilhaft wird beim Umwälzen die Flüssigkeit im Raum über dem Flüssigkeitsspiegel im Druckbehälter zersprüht. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die Belüftung in einem liegenden zylindrischen Druckbehälter vorgenommen wird, der praktisch bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist.

Auf diese Weise wird die Diffusionsfläche zusätzlich erhöht. Dies trägt ebenfalls zu einer schnellen Oxidation bzw. einer schnellen Abscheidung von elementarem Schwefel bei.

Dem Kreislauf kann ständig ein Teil der Flüssigkeit entzogen und zur Ausfiltrierung des Schwefels einer Filtervorrichtung zugeleitet und dann dem Kreislauf wieder zugeführt werden. Auf diese Weise wird eine stetige Abscheidung des ausgefällten Schwefels erreicht.

Zweckmässigerweise wird die dem Kreislauf pro Zeiteinheit entzogene Flüssigkeitsmenge in Abhängigkeit der pro Zeiteinheit geförderten Gasmenge geregelt. Dies ermöglicht eine Energieeinsparung, da weniger Pumpenergie notwendig ist.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens mit mindestens einem Stoffaustauschraum mit einem Gaseinlass und einem Gasauslass, Mitteln zum Verteilen der Flüssigkeit im Stoffaustauschraum, einem Oxidationsbehälter, Mitteln zum Einbringen von Luft oder Reinsauerstoff in den Oxidationsbehälter, Mitteln zum Entfernen des Schwefels aus dem Oxidationsbehälter und Mitteln zur Rückführung von Flüssigkeit aus dem Oxidationsbehälter in den Sprühraum. Gemäss der Erfindung ist diese Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass der Oxidationsbehälter ein Druckbehälter ist, dass Mittel vorgesehen sind, um im Druckbehälter einen vorbestimmten Druck aufrecht zu erhalten, und dass die Mittel zur Rückführung von Flüssigkeit aus dem Oxidationsbehälter in den Sprühraum eine Entgasungsvorrichtung für die rückgeführte Flüssigkeit enthalten. Diese Vorrichtung ist einfach im Aufbau und kann in Bezug auf bekannte Vorrichtung wesentlich kleiner dimensioniert werden. Dadurch kommt es zu einer erheblichen Kostenersparnis. Auch im Betrieb der Vorrichtung können Ersparnisse erzielt werden, da der Energiebedarf im Vergleich zu bekannten Anlagen, welche ein grosses Flüssigkeitsvolumen benötigen, relativ klein ist.

Die Entgasungsvorrichtung kann mindestens eine Entspannungskolonie aufweisen, welche unten an den Lösungs-Druckbehälter angeschlossen ist und oben einen Auslauf aufweist, über welchen die regenerierte Flüssigkeit direkt oder über einen Speicherbehälter zum Stoffaustauschraum fliessen kann. Im Entspannungsbehälter wird in der Flüssigkeit gelöstes Gas ausgeschieden. Durch die Flotationswirkung werden schwebende Schwefelteilchen nach oben geführt und können von dort als Schwefelschaum abgeführt werden. Vorteilhaft ist daher eine Absaugleitung für Schwefelschaum von der Entspannungskolonie zum Lösungs-Druckbehälter oder einer Filtereinrichtung vorgesehen. Wenn der Schwefelschaum zum Druckbehälter geführt wird, kann die gleiche Pumpe, welche Flüssigkeit vom Stoffaustauschraum zum Druck-

behälter pumpt, auch als Absaugorgan dienen. Dabei ist vorteilhaft, dass der im Schwefelschaum enthaltene Reinsauerstoff bzw. die Luft wieder dem Druckbehälter zurückgeführt wird und somit erneut für die Oxidation zur Verfügung steht.

Der Speicherbehälter ist vorteilhaft durch eine von oben bis in Bodennähe reichende Trennwand in zwei Kammern aufgeteilt, wobei die erste Kammer einen Einlass für Flüssigkeit aus dem Stoffaustauschraum aufweist und die zweite Kammer mit dem Auslauf der Entspannungskolonne verbunden ist und sowohl einen Auslass zum Stoffaustauschraum als auch einen Auslass zum Druckbehälter aufweist. Die erste Kammer enthält daher in erster Linie verbrauchte Waschflüssigkeit und die zweite Kammer regenerierte Flüssigkeit. Der Auslass zum Stoffaustauschraum ist vorteilhaft unten an der zweiten Kammer angeordnet. Der Auslass zum Druckbehälter hingegen ist vorteilhaft in einem Abstand vom Auslass für den Stoffaustauschraum über diesem angeordnet. Der Auslass für Flüssigkeit aus dem Stoffaustauschraum wird vorteilhaft durch einen Ueberlauf gebildet, z.B. durch einen Trichter. Ueber diesen Ueberlauf wird dann auch auf der Oberfläche schwimmender Schwefelschaum abgezogen.

Vorteilhaft führt vom Auslauf der Entspannungskolonne ein Auslaufrohr in eine weitere Kammer in die Nähe des Auslasses zum Stoffaustauschraum. Dadurch kann sichergestellt werden, dass möglichst nur regenerierte Flüssigkeit als Waschflüssigkeit verwendet wird. Der obere Teil der zweiten Kammer ist z.B. über eine Öffnung im Auslaufrohr mit der Atmosphäre verbunden. Dadurch wird sichergestellt, dass nie ein Ueberdruck in der zweiten Kammer entstehen kann, welches auch immer die Ursachen eines solchen Ueberdrucks sein mögen.

Es ist möglich, eine Mehrzahl von Stoffaustauschräumen und/oder eine Mehrzahl von Entspannungskolonnen vorzusehen, wobei dann Mittel vorgesehen sind, um entsprechend der pro Zeiteinheit zu reinigenden Gasmenge Stoffaustauschräume und/oder Entspannungskolonnen zu- oder abzuschalten. Dies ermöglicht eine einfache Anpassung der Anlage an veränderte Gasproduktion.

Zweckmässigerweise sind im Druckbehälter Mittel zum Verteilen der Flüssigkeit angeordnet. Es ist auch zweckmässig, Mittel zum Umwälzen der Flüssigkeit im Druckbehälter vorzusehen. Dadurch wird eine rasche und ausreichende Belüftung der Flüssigkeit erzielt. Vorteilhaft sind auch Mittel zur Regelung des Flüssigkeitsspiegels im Speicherbehälter und/oder im Druckbehälter vorgesehen. Dadurch wird versichert, dass die Flüssigkeitsspiegel immer den für die Durchführung des Verfahrens optimalen Stand aufweisen. Zweckmässigerweise ist ein Steuerventil

zur Steuerung der pro Zeiteinheit zum Filter fließenden Flüssigkeitsmenge vorgesehen. Dies ermöglicht eine zweckmässige Durchführung des Verfahrens.

5 Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die Zeichnung beschrieben.

Die Anlage zur Entschwefelung besitzt mindestens einen Stoffaustauschraum 11, der beim 10 gezeigten Ausführungsbeispiel durch eine senkrecht angeordnete Kolonne 13 gebildet wird.

Der Stoffaustauschraum 11 besitzt unten einen Gaseinlass 15 und oben einen Gasauslass 17. Oben an der Kolonne 13 sind Mittel 19 zum Verteilen einer Flüssigkeit vorgesehen, z.B. eine 15 Sprühdüse oder ein motorantriebener Propeller, auf den ein Flüssigkeitsstrahl gerichtet wird. Es kann eine Vielzahl von Kolonnen 13 vorgesehen werden, deren Auslässe 17 über ein Rohr 21 miteinander verbunden sind und zu einem gemeinsamen Reingasauslass 23 führen. Für jede Kolonne 13 ist dann eine Klappe 25 vorgesehen, mit welcher die Kolonne 13 ein- oder ausgeschaltet werden kann. 20

Ein geschlossener Speicherbehälter 27 dient der Speicherung der zum Waschen verwendeten Flüssigkeit. Im Speicherbehälter 27 ist eine von oben bis in Bodennähe reichende Trennwand 30 25 angeordnet, welche den Speicherbehälter 27 in zwei Kammern 31 und 33 aufteilt. Die beiden Kammern 31, 33 wirken dabei als kommunizierende Gefässe für die darin enthaltene Flüssigkeit. Diese Anordnung wurde gewählt, um die unter gegebenenfalls schwankendem Gasdruck stehende Kammer 31 von der unter atmosphärischem Druck stehende Kammer 33 zu trennen. Gleichzeitig wird sichergestellt, dass die aus dem Stoffaustauschraum 11 in die Kammer 31 austretende Flüssigkeit ungehindert weiter in die Kammer 33 30 fließen kann.

Es ist zu beachten, dass das zu reinigende Gas über die Leitung 35 in die Kammer 31 und von dort in den Stoffaustauschraum 11 fliesst.

Die Kammer 33 ist durch eine weiteren Trennwand 37 in zwei Abteile 38, 40 unterteilt. Die Trennwand 37 ist aber nur so hoch, dass sie vom Boden der Kammer 33 bis in die Nähe des Flüssigkeitsspiegels 39 reicht. Der Auslass 41, durch welchen Flüssigkeit aus dem Abteil 40 zum Stoffaustauschraum 11 fliesst, ist unten in der Kammer 33 an der zweiten Trennwand 37 angeordnet und zwar ganz in der Nähe des Endes des Auslaufrohrs 43, durch welches regenerierte Flüssigkeit in den Speicherbehälter 27 fliesst. Dadurch wird sichergestellt, dass praktisch nur regenerierte Flüssigkeit von der Pumpe 45 in den Stoffaustauschraum 11 gefördert wird. Der Flüssigkeitsstand in der Kammer 31 wird durch den Niveaufühler 46 50 55

kontrolliert, der an die Steuereinrichtung 89 angeschlossen ist. Die zweite Kammer 33 ist über eine Öffnung 48 im Auslaufrohr 43 mit Atmosphäre verbunden. Dadurch wird sichergestellt, dass in der zweiten Kammer 33 kein Ueberdruck entstehen kann.

Wenn mehrere Kolonnen 13 vorhanden sind, kann eine Querverbindungsleitung 47 vorgesehen sein, welche jede Leitung 49 mit Flüssigkeit versorgt. Ventile 51 dienen dem Ein-oder Abschalten der Kolonnen 13.

Der Auslass 53 aus dem Speicherbehälter 27 für die zu regenerierende Flüssigkeit ist in einem Abstand vom Auslass 41 angeordnet und als Ueberlauf aus der Kammer 33 ausgebildet. Dieser Ueberlauf 53 kann beispielsweise die Form eines Trichters besitzen. Ueber diesen Ueberlauf 53 wird dann nicht nur Flüssigkeit aus der Kammer 33 abgeleitet sondern auch der auf der Oberfläche schwimmende Schwefelschaum. Eine Pumpe 55 pumpt die in den Ueberlauf 53 fließende Flüssigkeit durch die Leitung 57 in den Oxidationsbehälter 59, wo mindestens eine Verteilvorrichtung 61 vorgesehen ist, um die Flüssigkeit fein zu versprühen. Beim gezeigten Ausführungsbeispiel sind zur Verteilung der Flüssigkeit drei Düsen 61 vorgesehen.

Der Oxidationsbehälter 59 ist als Druckbehälter ausgebildet. Er hat vorzugsweise eine zylindrische Form und ist liegend angeordnet. Die Füllung ist derart, dass der Flüssigkeitsspiegel ungefähr in der waagrechten Behälterachse liegt und somit seine grösste Oberfläche besitzt. Dies wird durch den Niveaufühler 62 kontrolliert. Das Behältervolumen über dem Flüssigkeitsspiegel wird mit Luft oder reinem Sauerstoff konstant unter Ueberdruck, vorzugsweise etwa 2 bar, gehalten. Zu diesem Zweck ist ein Gasverdichter 63 vorgesehen, der Luft oder gasförmigen Reinsauerstoff über die Leitung 65 in den Druckbehälter 59 pumpt. Die im Behälter befindliche Flüssigkeit wird mittels der Pumpe 67 ständig abgepumpt und über die Düsen 61 wieder in den Druckbehälter eingeführt. Dadurch wird ein häufiger Kontakt der Flüssigkeit mit dem Oxidationsmedium, also der Luft oder dem Sauerstoff, erreicht.

Die Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit ist ein rein physikalischer Vorgang. Bei diesem treffen die Gasmoleküle entsprechend ihrer erhöhten Teilchenzahl pro Volumeneinheit im Ueberdruckraum des Behälters 59 und ihrer Molekularbewegung (d.h. ihrer Temperatur) mehr oder weniger häufig in Berührung mit der Oberfläche der versprühten Flüssigkeit. Von der Oberfläche wandern die Gasmoleküle in die Zwischenräume des Molekül-Strukturgitters der Flüssigkeit und füllen diese Zwischenräume auf. Da die chemische Reaktionszeit der Oxidation der Schwefelverbindungen eine

Funktion der möglichen Sauerstoffdiffusionstiefe pro Zeiteinheit ist, wird die Reaktionszeit sowohl durch den Druck als auch durch die Vergrößerung der Kontaktflächen im besonderen zwischen der Flüssigkeit und dem Gas erheblich beschleunigt. Durch das Versprühen der Flüssigkeit wird eine starke Vergrößerung der Kontaktflächen erreicht.

Zur Rückführung regenerierter Flüssigkeit aus dem Oxidationsbehälter 59 in den Sprühraum 11 dient die Leitung 69, welche zu einer Entgasungsvorrichtung 69 führt, von welcher dann die entgaste Flüssigkeit über das Rohr 43 in den Speicherbehälter 27 und von dort in den Stoffaustauschraum 11 gelangt.

Beim gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Entgasungsvorrichtung 69 als Entspannungskolonne ausgebildet, welche unten einen z.B. kugelförmigen Düsenkopf 71 mit einer Vielzahl von Düsen aufweist. Oben besitzt die Entspannungskolonne 69 einen Auslauf 70 in das Rohr 43, das oben offen ist, damit auch das ausgeschiedene Gas, soweit es nicht mit dem Schaum über die Leitung 75 abgezogen wurde, durch die Öffnung 73 entweichen kann. Die Öffnung 73 in Verbindung mit der Öffnung 48 im Auslassrohr 43 dient zugleich als Sicherheitsauslass für die Kammer 33 und zum atmosphärischen Druckausgleich für mögliche Spiegelschwankungen der Kammern 31 und 33. Dies ist insbesondere dann notwendig, wenn der Gasdruck in der Kammer 31 schwankt. Der sich oben in der Entspannungskolonne 69 bildende Schwefelschaum wird mit dem Ueberdruckgas über die Leitung 75 abgesogen und von der Pumpe 55 dem Druckbehälter 59 zugeführt. Er könnte aber auch zur Entwässerung direkt einer Filtereinrichtung 77 zugeführt werden.

Von der Leitung 79, die zu den Düsen 61 führt, zweigt eine Leitung 81 über ein Ventil 80 zur Filtriervorrichtung 77 ab. Dort wird der in der Flüssigkeit ausgefällte Schwefel ausgefiltert. Die filtrierte Flüssigkeit strömt dann über die Leitung 82 in den Speicherbehälter 27. Als Filtriervorrichtung 77 kann beispielsweise eine Filterpresse, ein Vakuumfilter oder ein Filterbeutel dienen. Das Ventil 80 kann entsprechend dem vom Durchflussmesser 86 gemessenen Gasdurchsatz gesteuert werden.

Der unvermeidbare Verlust an Chemikalien und Katalysator bei der Filterung der Flüssigkeit in Form von Feuchtigkeit des Filterkuchens, durch Undichtigkeiten oder durch Verdampfung im Kreislauf wird automatisch durch eine Dosierstation 83 ersetzt. Die Pumpe 85 führt die Chemikalien über die Leitung 87 in die Leitung 82 ein. Eine Steuer- und Ueberwachungseinrichtung 89 dient dem automatischen Betrieb der Anlage. Die Steuereinrichtung enthält beispielsweise Angaben über die pro Zeiteinheit der Anlage zugeführten Gasmenge

und schaltet dementsprechend durch Betätigung der Ventile 51, 91 und der Klappen 25, Kolonnen 13 und Entspannungskolonnen 69 ein oder ab. Ein Druckfühler 93 kann im Druckbehälter 59 vorgesehen sein, um der Steuereinrichtung 89 Druckwerte zuzuführen, damit diese den Gasverdichter 63 steuert. Des weiteren werden die Flüssigkeitsspiegel im Speicherbehälter 27 durch den Niveaufühler 46 und im Behälter 59 durch den Niveaufühler 62 gemessen und geregelt.

Die Entschwefelungsanlage kann sehr kompakt gebaut werden. So wurde eine Anlage gebaut, welche die gleiche Leistung wie die eingangs erwähnte japanische Anlage besitzt, aber ein wesentliches kleineres Anlagevolumen von nur ca. 5,5 m<sup>3</sup> besitzt. Die Erstfüllung des Systems erfolgte mit ca. 2 m<sup>3</sup> Flüssigkeit. Da die Gesamtanlage lediglich 3,5 m lang und 2,4 m breit und 3,3 m hoch ist, kann sie werkstattmontiert und ohne Probleme verkehrsgerecht mit einem Strassenfahrzeug transportiert werden. Dies ist mit Anlagen bis zu einer Leistung von etwa 220 m<sup>3</sup>/h Rohgas möglich.

Die Anlage arbeitet wie folgt. Das Rohgas fliesst über die Leitung 35 in die Kammer 31 und von dort im Stoffaustauschraum 11 nach oben. Gleichzeitig führt die Pumpe 45 der Sprüheinrichtung 19 Waschflüssigkeit zu, so dass im Stoffaustauschraum 11 ein Sprühregen nach unten fällt. Gas und Flüssigkeit bewegen sich also im Stoffaustauschraum 11 im Gegenstrom, wobei durch die Flüssigkeitstropfen dem Gas der Schwefelwasserstoff entzogen wird. Die Flüssigkeit sammelt sich in der Kammer 31 an. Sie enthält nun eine der chemischen Reaktion entsprechende lösliche Schwefelverbindung. Von der Kammer 31 fliesst die Flüssigkeit in die Kammer 33 und von dort über den Ueberlauf 53, die Pumpe 55 und die Leitung 57 zu den Düsen 61 im Druckbehälter 59. Unter dem Einfluss der dort vorhandenen sauerstoffhaltigen Atmosphäre wird die in der Flüssigkeit enthaltene Schwefelverbindung oxidiert, wobei Elementarschwefel anfällt. Da die Flüssigkeit im Druckbehälter 59 durch die Pumpe 67 ständig umgepumpt wird, wird die Flüssigkeit gut durchlüftet. Des weiteren wird ein mit dem Ventil 80 einstellbarer Teilstrom der Flüssigkeit über die Leitung 81 der Filteriereinrichtung 77 zugeführt, welche den ausgefällten Schwefel abscheidet. Die filtrierte Flüssigkeit fliesst dann über die Leitung 82 in die Kammer 33 zurück. Weitgehend oxidierte Flüssigkeit fliesst über die Leitung 68 in die Entspannungskolonne 69. Bei der Entspannung entstehen eine Grosszahl von sehr feinen Blasen (der Durchmesser beträgt etwa 150 µm), die in der Kolonne nach oben steigen und feine Schwefelteilchen mit sich an die Oberfläche tragen. Da die Flüssigkeit in der Entspannungskolonne zumindest im unteren Teil immer noch stark sauerstoffhaltig

ist, geht die Autoxidation auch in der Entspannungskolonne mit relativ grosser Intensität weiter. Diese Intensität der Oxidation ist immer noch grösser als im Oxidationsbehälter bekannter Anlagen, denn die Flüssigkeit in der Entspannungskolonne ist immer noch mehr mit Sauerstoff gesättigt als in den Oxidationsbehältern der vorbekannten Anlagen, wo durch die dort verwendeten grob bläsigen Belüftungsmethoden keine grosse Sättigung der Flüssigkeit mit Sauerstoff erreicht werden kann.

Der in der Entspannungskolonne 69 anfallende Schwefelschaum wird über die Leitung 75 und die Pumpe 55 abgesogen. Die Verfahrensverluste an Chemikalien und Katalysator werden durch die Dosierstation 83 ausgeglichen, indem Chemikalien und Katalysator mit der Pumpe 85 über die Leitung 87 und die Leitung 82 dem Speicherbehälter 27 zugeführt werden. Die Steuerung der Anlage erfolgt durch die Steuereinrichtung 89, welche je nach Bedarf, d.h. je nach der zugeführten Gasmenge Ventile 51 und 91 und Klappen 25 betätigt, um Stoffaustauschkolonnen 13 und/oder Entspannungskolonnen 69 zu- und abzuschalten.

## Ansprüche

1. Verfahren zum Entschwefeln von schwefelwasserstoffhaltigem Gas, z.B. von Klärgas, Biogas, Erdgas oder Kohlegas, bei welchem das Gas mit einer im Kreislauf zirkulierenden Flüssigkeit gewaschen wird, wobei in der Flüssigkeit Schwefelverbindungen gebildet werden, die Flüssigkeit zwecks Oxidation der gebildeten Schwefelverbindungen mit Luft oder Reinsauerstoff belüftet wird, um die gebildeten Schwefelverbindungen zu oxidieren und dann den dabei anfallenden Elementarschwefel aus der Flüssigkeit auszuscheiden, und die vom Schwefel befreite Flüssigkeit wieder dem Kreislauf zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Belüftung der Flüssigkeit unter einem Druck erfolgt, der höher als der Umgebungsdruck ist, und dass nach der Belüftung die Flüssigkeit vor ihrer Rückführung in den Kreislauf entgast wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck bei der Belüftung der Flüssigkeit  $\approx 2$  bar ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zur Belüftung die Flüssigkeit in einen Druckbehälter (59) eingebracht wird, in welchen auch Luft oder Reinsauerstoff eingepumpt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die im Druckbehälter (59) befindliche Flüssigkeit ständig umgewälzt wird.



5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Umwälzung die Flüssigkeit im Raum über dem Flüssigkeitsspiegel im Druckbehälter (59) versprüht wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Belüftung in einem liegenden zylindrischen Druckbehälter (59) vorgenommen wird, der praktisch bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dem Kreislauf ständig ein Teil der Flüssigkeit entzogen und zur Ausfiltrierung des Schwefels einer Filtriereinrichtung (77) zugeleitet und dann dem Kreislauf wieder zugeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die dem Kreislauf pro Zeiteinheit entzogene Flüssigkeitsmenge in Abhängigkeit der pro Zeiteinheit geförderten Gasmenge geregelt wird.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, mit mindestens einem Stoffaustauschraum (11) mit einem Gaseinlass (15) und einem Gasauslass (17), Mitteln (19) zum Verteilen der Flüssigkeit im Stoffaustauschraum - (11), einem Oxidationsbehälter (59), Mitteln (63) zum Einbringen von Luft oder Reinsauerstoff in den Oxidationsbehälter, Mitteln (77) zum Entfernen des Schwefels aus dem Oxidationsbehälter und Mitteln (68) zur Rückführung von Flüssigkeit aus dem Oxidationsbehälter (59) in den Stoffaustauschraum - (11), dadurch gekennzeichnet, dass der Oxidationsbehälter (59) ein Druckbehälter ist, dass Mittel (63, 89, 93) vorgesehen sind, um im Druckbehälter - (59) einen vorbestimmten Druck aufrecht zu erhalten und dass die Mittel zur Rückführung von Flüssigkeit aus dem Oxidationsbehälter (59) in den Stoffaustauschraum (11) eine Entspannungsvorrichtung (69) für die rückgeführte Flüssigkeit enthalten.

10. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Entspannungsvorrichtung - (69) mindestens eine Entspannungskolonne aufweist, welche unten an den Druckbehälter (69) angeschlossen ist und oben einen Auslauf (70) aufweist, über welchen die regenerierte Flüssigkeit direkt oder über einen Speicherbehälter (27) zum Stoffaustauschraum (11) fließen kann.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine Absaugleitung (75) für Schwefelschaum von der Entspannungskolonne zum Druckbehälter (59) oder zur Filtriereinrichtung (77) führt.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Speicherbehälter (27) durch eine von oben bis in Bodennähe reichende Trennwand (30) in zwei Kammern (31, 33) aufgeteilt wird, und dass die erste Kammer (31) einen Einlass (15) für

Flüssigkeit aus dem Stoffaustauschraum (11) aufweist und dass die zweite Kammer (33) mit dem Auslauf (70) der Entspannungskolonne (69) verbunden ist und sowohl einen Auslass (41) zum Stoffaustauschraum (11) als auch einen Auslass - (53) zum Druckbehälter (59) aufweist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Auslass (41) zum Stoffaustauschraum (11) unten an der zweiten Kammer (33) angeordnet ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Auslass (53) zum Druckbehälter (59) in einem Abstand vom Auslass (41) zum Stoffaustauschraum (11) und über diesem Auslass (41) angeordnet ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Auslass (53) zum Druckbehälter durch einen Ueberlauf gebildet wird.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass vom Auslauf (70) der Entspannungskolonne (69) ein Auslaufrohr (43) in die Nähe des Auslasses (41) zum Stoffaustauschraum (11) führt.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der obere Teil der zweiten Kammer (33) z.B. über eine Öffnung (48) im Auslaufrohr (43) mit der Atmosphäre verbunden ist.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 14, mit einer Mehrzahl von Stoffaustauschräumen (11) und/oder einer Mehrzahl von Entspannungskolonnen (69), dadurch gekennzeichnet, dass Mittel (89, 51, 91, 25) vorgesehen sind, um entsprechend der pro Zeiteinheit zu reinigenden Gasmenge Stoffaustauschräume (11) und/oder Entspannungskolonnen (69) zu- oder abzuschalten.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass im Druckbehälter (59) Mittel (61) zum Verteilen der Flüssigkeit angeordnet sind.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass Mittel (67) zum Umwälzen der Flüssigkeit im Druckbehälter - (59) vorgesehen sind.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass Mittel (46, 62) zum Regeln des Flüssigkeitsspiegels im Speicherbehälter (27) und/oder im Druckbehälter (59) vorgesehen sind.

22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass ein Steuerventil (80) zur Steuerung der pro Zeiteinheit zum Filter (77) fließenden Flüssigkeitsmenge vorgesehen ist.

